

51

Int. Cl.:

C 09 d, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 h1, 1/04

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1932 524

Aktenzeichen: P 19 32 524.7

Anmeldetag: 26. Juni 1969

Offenlegungstag: 16. April 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 29. Juni 1968

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 31214-68

54

Bezeichnung: Flüssiges Silberputzmittel und seine Verwendung zum Reinigen und Anlaufbeständigmachen von Silber

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: J. Goddard &amp; Sons Ltd., Leicester (Großbritannien)

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth;  
Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker;  
Coldewey, Dipl.-Ing. Gerhard W.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Thoruton, James Coward;  
Mountsorrel, Nixon Charles Peter; Leicester;  
Cox, Bernard Carlton, Great Glen; Leicestershire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1932524

4.70 009 816/1539

7/90

1932524

8 MÜNCHEN 23 · SIEGESSTRASSE 26 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN

TELEX 5 29 686

u.Z.: E 444 (Fi/Vo/fi)

26. Juni 1969

J. GODDARD & SONS LIMITED,  
Leicester, Grossbritannien

---

" Flüssiges Silberputzmittel und seine Verwendung zum Reinigen  
und Anlaufbeständigmachen von Silber "

---

Priorität: 29. Juni 1968, Grossbritannien, Nr. 31 214/68

---

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssiges Silberputzmittel, enthaltend eine Säure, die stärker sauer als Schwefelwasserstoff ist, jedoch in wässriger Lösung Silber nicht nennenswert angreift, mindestens 1 % einer löslichen, mit Silberionen einen löslichen Komplex bildenden Verbindung, dessen Dissoziationskonstante so klein ist, dass seine wässrige Lösung im wesentlichen frei von Silberionen ist, und 0,5 bis 2 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einer -SH Gruppe, die an Silberoberflächen unter Ausbildung einer transparenten, farblosen Schutzschicht gebunden wird.

Mit den Silberputzmitteln der Erfindung kann man angelaufenes Silber, versilberte oder teilweise aus Silber bestehende Gegenstände reinigen und ihnen gleichzeitig eine lang dauernde Beständigkeit gegen erneutes Anlaufen verleihen.

009816/1539

BAD ORIGINAL

Die Silberputzmittel der Erfindung können als mit Silberionen einen löslichen Komplex bildende Verbindung verschiedene Stoffe enthalten, z.B. Thioharnstoff oder Thiosemicarbazid. Ob eine bestimmte Verbindung für diesen Zweck geeignet ist, kann mit Hilfe eines der beiden nachstehenden einfachen Tests ermittelt werden:

1) Eine verdünnte, z.B. 0,1 gew.-%-ige Silbernitratlösung wird mit einer starken Säure, z.B. verdünnter Schwefelsäure, angesäuert. Dann setzt man der Lösung die zu prüfende Verbindung in hohem Überschuss, bezogen auf das Silbernitrat, zu und lässt Schwefelwasserstoff durch die Lösung perlen. Fällt dabei kein schwarzer Niederschlag aus, so ist die Verbindung für die Zwecke der Erfindung geeignet.

2) Aus einer angesäuerten Silbernitratlösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas schwarzes Silbersulfid ausgefällt. Dann versetzt man die Silbersulfidsuspension mit der zu prüfenden Verbindung im Überschuss, bezogen auf das Silbernitrat. Löst sich der Silbersulfidniederschlag daraufhin auf, so ist die Verbindung für die Zwecke der Erfindung geeignet.

Bei beiden Tests muss das Reaktionsgemisch Säure im beträchtlichen Überschuss/<sup>über</sup>die zu prüfende Verbindung enthalten.

Da Schwefelwasserstoff eine sehr schwache Säure ist (Dissoziationskonstante  $K_1 = 9,1 \times 10^{-8}$  bei 18°C) können für die Zwecke der Erfindung zahlreiche Säuren, z.B. Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Essig-, Citronen- und Weinsäure, verwendet werden. Je stärker die verwendete Säure ist, desto schneller wird die Anlaufschicht vom zu reinigenden Silber entfernt. Umgekehrt ist die Zersetzung der organischen, -SH-Gruppen enthaltenden Verbindung umso höher,

009816/1539

BAD ORIGINAL

bzw. die Lagerbeständigkeit des jeweiligen flüssigen Silberputzmittels der Erfindung umso geringer, je stärker die darin enthaltene Säure ist. Selbstverständlich darf keine Säure verwendet werden, die in wässriger Lösung Silber in nennenswertem Ausmass angreift. Bei welcher Temperatur man Silber mit den flüssigen Silberputzmitteln der Erfindung reinigt, spielt in der Praxis keine nennenswerte Rolle, jedoch verläuft die Reinigung umso rascher, je höher die Temperatur ist.

Die tatsächliche, in Form einer Anlaufschicht auf dem zu reinigenden Silber vorhandene Silbersulfidmenge ist in der Regel gering, so dass die Gesamtmenge der in den Silberputzmitteln der Erfindung enthaltenen komplexbildenden Verbindung ebenfalls klein sein kann. Bei sehr geringen Konzentrationen verläuft die Reinigung jedoch unnötig langsam, so dass die Silberputzmittel der Erfindung mindestens 1 Gew.-% der komplexbildenden Verbindung enthalten sollen. Bei der Verwendung von Thioharnstoff als komplexbildende Verbindung haben sich Konzentrationen von 1 bis 5 % als zweckmässig erwiesen.

Der Säuregehalt der flüssigen Silberputzmittel der Erfindung beträgt vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-% / wobei die Konzentration umso höher gewählt werden muss, je schwächer die verwendete Säure ist.

Der Gehalt der flüssigen Silberputzmittel der Erfindung an organischen -SH Gruppen enthaltenden Verbindungen ist wesentlich. Bei einer Konzentration von weniger als 0,5 % erhält man keinen wirksamen Anlaufschutz, während mehr als 2 % in den meisten Lösungsmitteln nur schwer gelöst werden können und die Herstellungskosten der Silberputzmittel der Erfindung unnötig ansteigen

009816/1539

BAD ORIGINAL

lassen.

Nahezu alle organischen Verbindungen, die eine -SH Gruppe enthalten, reagieren mit Silberoberflächen unter Bildung von -SAg Gruppen. Wenn der organische Rest der jeweiligen Verbindung langkettig genug ist, so bildet sich dabei auch eine monomolekulare Schutzschicht aus, jedoch sind einige der Schutzschichten opak und einige andere gefärbt, jedoch gibt es auch eine ganze Anzahl organischer Verbindungen, die befriedigende, transparente, farblose Schutzschichten ergeben. Ob eine bestimmte Verbindung für die Zwecke der Erfindung geeignet ist, kann man ohne weiteres an Hand einfacher Routineversuche bestimmen. Befriedigende Ergebnisse erhält man mit Mercaptanen und Thioglykolaten mit mindestens 14 Kohlenstoffatomen in der Kette.  $C_{12}$ -Verbindungen neigen dazu, sich nach kurzer Zeit zu zersetzen und beschleunigen das Anlaufen.  $C_{18}$ -,  $C_{20}$ - und  $C_{22}$ -Verbindungen sind bevorzugt. Obwohl bislang nur Verbindungen mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen geprüft wurden und sich dabei als wirksam erwiesen, besteht kein Anlass, anzunehmen, dass sich nicht auch Verbindungen mit bis zu 30 oder sogar noch mehr Kohlenstoffatomen für die Zwecke der Erfindung verwenden lassen. Am besten geeignet sind, soweit bekannt, Stearyl- und Octylmercaptan und entsprechende langkettige Thioglykolate.

Die flüssigen Silberputzmittel der Erfindung sind vorzugsweise wässrige Lösungen, wobei in der Regel ein Netzmittel, gewöhnlich ein nichtionischer oder kationischer Emulgator, dazu verwendet wird, die organische, Mercaptangruppen enthaltende Verbindung in Lösung zu bringen. Wahlweise oder zusätzlich kann man ein als Lösungsvermittler dienendes zweites Lösungsmittel, wie einen Alkohol, z.B. Isopropanol, verwenden. Wird dieses zweite Lösungsmittel in einer grossen Menge verwendet, so kann man auf die Verwen-

009816/1539

BAD ORIGINAL

dung des Netzmittels verzichten. Geeignete Netzmittel sind Kondensationsprodukte aus Äthylenoxyd und aliphatischen Alkoholen oder Phenolen und Äthoxylierte langkettige ( $C_{12}-C_{18}$ ) aliphatische Amine, die mit Säuren in ihre Salze umgewandelt sind.

Mit den Silberputzmitteln der Erfindung kann man reines Silber und Silberlegierungen, wie das allgemein gebräuchliche Sterling- und Britanniasilber, sowie versilberte Gegenstände reinigen. Verunreinigungen beeinträchtigen die Reinigungsbehandlung nicht wesentlich, die natürlich auch auf Gegenstände angewandt werden kann, die nur teilweise eine Silberoberfläche besitzen, vorausgesetzt, dass der Rest des Gegenstandes gegen die Silberputzmittel der Erfindung bzw. die Behandlung damit geschützt bzw. inert ist.

Zur Reinigung kann man die zu reinigende Silberoberfläche mit dem flüssigen Silberputzmittel der Erfindung durch Tauchen oder Spritzen befeuchten. Vorzugsweise wird angelaufenes Silber mit Hilfe der flüssigen Silberputzmittel der Erfindung in Anwesenheit von Mitteln gereinigt und anlaufbeständig gemacht, durch die das Silber sowie gegebenenfalls ein damit verbundenes Zweitmetall während der Reinigungsbehandlung elektrochemisch negativ gemacht wird. So kann man beispielsweise angelaufene versilberte Gegenstände, deren Silberschicht verschlissen ist, auf die vorstehende Weise mit Hilfe der flüssigen Silberputzmittel der Erfindung ohne nennenswerte Verfärbung der verschlissenen Stellen der Silberschicht reinigen. Weiterhin braucht man aus den zu reinigenden Gegenständen diejenigen, die auch andere Metalle als Silber enthalten, nicht auszusortieren, was insbesondere dort von besonderer Wichtigkeit und besonders vorteilhaft ist, wo grosse Mengen Silber gereinigt werden müssen, z.B. in Hotels und Restaurants.

009816/1539

BAD ORIGINAL

Diese Art der Reinigung von Silber mit den erfindungsgemässen Silberputzmitteln kann beispielsweise in Anwesenheit eines Metalls durchgeführt werden, das elektropositiver ist als Silber und ein anderes, gegebenenfalls damit verbundenes sogenanntes "Zweitmetall". Bei dieser Ausführungsform der Reinigung mit erfindungsgemässen Silberputzmitteln muss das verwendete elektropositive Metall mit dem zu reinigenden Silbergegenstand elektrisch leitend in Verbindung stehen, so dass ein galvanisches Element gebildet wird. Beispielsweise kann man zu diesem Zweck im Falle der Reinigung von versilbertem Kupfer als "elektropositives Metall" Metalle verwenden, die nach der elektrochemischen Spannungsreihe elektropositiver als Kupfer sind. Es liegt auf der Hand, dass die Stellung eines Metalls in der elektrochemischen Spannungsreihe nicht allein über seine Eignung für diesen Zweck entscheidet, da es eine Anzahl von Metallen gibt, die zwar ausreichend elektropositiv sind, sich jedoch trotzdem für diesen Zweck nicht eignen, da sie von Wasser oder der in den flüssigen Silberputzmitteln der Erfindung enthaltenen Säure heftig angegriffen werden. Geeignet sind für diesen Zweck somit Metalle, die sich dadurch auszeichnen, dass sie sowohl elektropositiver als Silber bzw. bei der Reinigung von versilberten Gegenständen, elektropositiver als das versilberte Metall sind, und von den flüssigen Silberputzmitteln der Erfindung nicht in nennenswertem Ausmass angegriffen werden. Wenn beispielsweise Kupfer das "Zweitmetall" der zu reinigenden Silbergegenstände bzw. versilberten Gegenstände ist, kann man z.B. Aluminium und Nickel, und, wenn das "Zweitmetall" Eisen oder wie in Nickel-Silber, Nickel ist, Aluminium verwenden. Diese, das zu reinigende Silber elektronegativ machenden "Anodenmetalle" können für die Zwecke der

009816/1539

BAD ORIGINAL

Erfindung in beliebiger geeigneter Form verwendet werden, z.B. kann man die Reinigung in einem Gefäß durchführen, das ganz oder teilweise aus solchen Metallen besteht, oder solche Metalle, z.B. in Form von Platten, Stangen oder von Dreh- oder Feilspänen in das flüssige Silberputzmittel der Erfindung geben, bevor man die zu reinigenden Silbergegenstände hineinlegt, sofern sichergestellt ist, dass das Anodenmetall jeweils während der Reinigung mit den zu reinigenden Silbergegenständen in elektrischem Kontakt steht. Die Wirkung solcher "Anodenmetalle", die elektropositiver sind als das jeweils unedelste Metall in den zu reinigenden Silbergegenständen bzw. versilberten Gegenständen besteht darin, dass es die negativ geladenen Ionen anzieht und so eine Verfärbung des Silbers bzw. des damit verbundenen oder überzogenen "Zweitmetalls" verhindert.

Gemäss einer bevorzugten Arbeitsweise wird das flüssige Silberputzmittel in einen Behälter aus geeignetem Material, z.B. Polyvinylchlorid oder Polyäthylen, gegeben, worauf man die zu reinigenden Silbergegenstände in einen Aluminiumkorb in die Silberputzmittellösung eintaucht bzw. einhängt. Nach dem Herausnehmen aus dem Silberputzmittel kann der Aluminiumkorb zum Abspülen des Silbers in Wasser getaucht werden.

Gemäss einer anderen geeigneten Arbeitsweise wird das flüssige Silberputzmittel elektrolysiert, wobei die zu reinigenden Silbergegenstände die Kathode bilden. Dabei kann man beispielsweise die Reinigung in einem Behälter aus elektrisch leitendem Material durchführen, das als Anode geschaltet ist. Wahlweise kann man

000016/1539

BAD ORIGINAL



auch eine platten- oder stabförmige Anode einfach in das flüssige Silberputzmittel eintauchen lassen. Wird bei dieser Arbeitsweise zulange elektrolysiert, d.h. in der Regel über den Zeitpunkt hinaus, in dem die Reinigung des Silbers beendet ist, so kann sich auf dem Silber ein Niederschlag bilden, der jedoch nicht fest anhaftet und leicht entfernt werden kann.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiel 1

Es werden 1035,6 kg flüssiges Silberputzmittel mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil	Menge	Gew.-% der fertigen Lösung
Wasser	860 Liter	92,19
Thioharnstoff	50,8 kg	4,90
Schwefelsäure, Dichte 1,84	4,55 Liter (2 Winchester)	0,81
Salzsäure, Dichte 1,16	2,27 Liter (1 Winchester)	0,38
Aktive Emulsion	113,5 Liter	
Farblösung	0,283 Liter	
<u>Aktive Emulsion</u>		
Wasser	186 Liter	
Äthoxyliertes aliphatisches C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Amin	18,2 Liter	0,83
Stearylmercaptan	18,14 kg	0,88
Salzsäure, Dichte 1,16	2,27 Liter (1 Winchester)	
<u>Farblösung</u>		
Farbstoff (Solway Blue PFN 125)	10 g	0,001
150-Propylalkohol	0,142 Liter	0,011
Wasser	0,142 Liter	

009816/1539

BAD ORIGINAL

Beispiel 2

Bestandteile	Menge	Gew.-% der fertigen Lösung
Wasser	860 Liter	92,19
Thioharnstoff	50,8 kg	4,90
Phosphorsäure (100 %)	9,1 Liter (4 Winchester)	1,5
Aktive Emulsion	113,5 Liter	
Farblösung	0,283 Liter	
<u>Aktive Emulsion</u>		
Wasser	186 Liter	
Äthoxyliertes aliphatisches C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Amin	18,2 Liter	0,83
Stearylmercaptan	18,14 kg	0,88
Salzsäure (Dichte 1,16)	2,27 Liter (1 Winchester)	
<u>Farblösung</u>		
Farbstoff (Solway Blue PFN 125)	10 g	0,001
150-Propylalkohol	0,142 Liter	0,011
Wasser	0,142 Liter	

009816/1539

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Flüssiges Silberputzmittel, enthaltend eine Säure, die stärker sauer als Schwefelwasserstoff ist, jedoch in wässriger Lösung Silber nicht nennenswert angreift, mindestens 1 % einer löslichen, mit Silberionen einen löslichen Komplex bildenden Verbindung, dessen Dissoziationskonstante so klein ist, dass seine wässrige Lösung im wesentlichen frei von Silberionen ist, und 0,5 bis 2 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einer -SH Gruppe, die an Silberoberflächen unter Ausbildung einer transparenten, farblosen Schutzschicht gebunden wird.
2. Silberputzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als komplexbildende Verbindung Thioharnstoff oder Thiosemicarbazid enthält.
3. Silberputzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 5 Gew.-% Thioharnstoff enthält.
4. Silberputzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Säure Schwefelsäure und Salzsäure enthält.
5. Silberputzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Säure Phosphorsäure enthält.
6. Silberputzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,3 bis 10 Gew.-% Säure enthält.

009816/1539

BAD ORIGINAL

7. Silberputzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass es als organische  
Verbindung mit einer -SH Gruppe Stearylmercaptan, Cetylmercaptan,  
Stearylthioglykolat und/oder Cetylthioglykolat enthält.

8. Silberputzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass es einen nicht-  
ionischen oder kationischen Emulgator enthält.

9. Silberputzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass es einen Alkohol  
als Colösungsmittel enthält.

10. Verwendung von flüssigen Silberputzmitteln nach einem der  
Ansprüche 1 bis 9, zum Reinigen und Anlaufbeständigmachen  
von angelaufenen Silberoberflächen, indem  
man sie in Anwesenheit eines Mittels, durch das das Silber sowie  
ein gegebenenfalls damit verbundenes "Zweitmetall" während der Rei-  
nigung elektrochemisch negativ gemacht wird, mit dem flüssigen  
Silberputzmittel benetzt.

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das zu reinigende Silber  
sowie ein gegebenenfalls damit verbundenes Zweitmetall mit Hilfe  
eines damit unter Bildung eines galvanischen Elements in elektri-  
schem Kontakt stehenden Metalls, das elektropositiver ist als  
das Silber, sowie ein gegebenenfalls damit verbundenes Zweitme-  
tall elektronegativer, d.h. zur Kathode gemacht wird.

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei als elektropositiveres oder Anodenmetall Aluminium verwendet wird.
13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, wobei die zu reinigenden Silbergegenstände in einem Aluminiumkorb in das in einem Behälter aus Polyvinylchlorid oder Polyäthylen befindliche flüssige Silberputzmittel getaucht werden.
14. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das flüssige Silberputzmittel während des Reinigungsvorganges elektrolysiert wird, mit der Massgabe, dass die zu reinigenden Silbergegenstände die Kathode bilden.
15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, wobei die gereinigten Silbergegenstände nach dem Herausnehmen aus dem flüssigen Silberputzmittel durch Eintauchen in Wasser abgespült werden.

009816/1539

BAD ORIGINAL